

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number : 2002-285367

(43) Date of publication of application : 03.10.2002

(51) Int.Cl.

C25B 1/10
C25B 13/02
C25B 13/04
C25B 15/00
C25B 15/08

(21) Application number : 2001-087200

(71) Applicant : MEIDENSHA CORP

(22) Date of filing : 26.03.2001

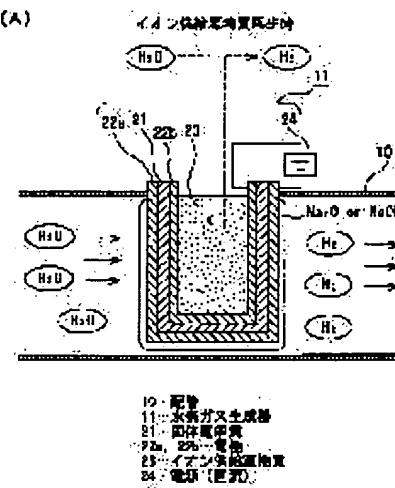
(72) Inventor : SEIKE SATOSHI
OISHI KAZUSHIRO
HABA HOKI

(54) METHOD FOR PRODUCING GASEOUS HYDROGEN, APPARATUS THEREFOR AND GASEOUS HYDROGEN PRODUCTION UNIT

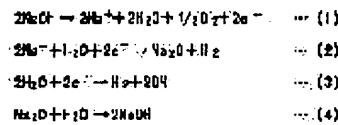
(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To inexpensively and efficiently produce gaseous hydrogen.

SOLUTION: In a solid electrolyte 21 provided with a first electrode 22a and a second electrode 22b, the first electrode 22a is brought into contact with water vapor, and the second electrode 22b is brought into contact with an ion feed source substance 23. Simultaneously, voltage is applied between these electrodes so that the water vapor is converted into hydrogen. When the solid electrolyte 21 is a sodium electric conductor, sodium hydroxide, e.g., is suitably used as the ion feed source substance 23. Further, by applying the electric potential reverse to that in the production of gaseous hydrogen between the electrodes 22a and 22b, the ion feed source substance precipitated onto the first electrode 22a is transferred to the second electrode 22b via the solid electrolyte 21 so that the regeneration of the ion feed source substance is made possible. In the regeneration of the ion feed source substance, water vapor (H₂O) is suitably fed to the side of the second electrode. In this way, the regeneration of the ion feed source substance 23 is promoted and further the generation of gaseous hydrogen (H₂) is made



(B)



possible.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 23.08.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3719153

[Date of registration] 16.09.2005

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-285367

(P2002-285367A)

(43)公開日 平成14年10月3日 (2002.10.3)

(51)Int.Cl.⁷
C 25 B 1/10
13/02 3 0 1
13/04 3 0 1
15/00 3 0 3
15/08 3 0 2

F I
C 25 B 1/10
13/02 3 0 1
13/04 3 0 1
15/00 3 0 3
15/08 3 0 2

テマコト^{*}(参考)
4 K 0 2 1

審査請求 未請求 請求項の数 7 O.L. (全 9 頁)

(21)出願番号 特願2001-87200(P2001-87200)

(71)出願人 000006105

株式会社明電舎

東京都品川区大崎2丁目1番17号

(22)出願日 平成13年3月26日 (2001.3.26)

(72)発明者 清家 聰

東京都品川区大崎2丁目1番17号 株式会
社明電舎内

(72)発明者 大石 和城

東京都品川区大崎2丁目1番17号 株式会
社明電舎内

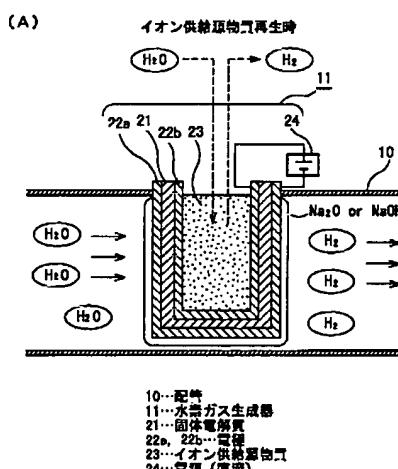
(74)代理人 100062199

弁理士 志賀 富士弥 (外1名)

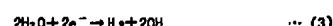
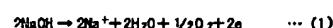
(54)【発明の名称】 水素ガス製造方法及びその装置並びに水素ガス製造ユニット

(57)【要約】

【課題】 低廉かつ効率的に水素ガスを製造する。
【解決手段】 第一電極22aと第二電極22bとを設けた固体電解質21の、第一電極22aに水蒸気を接触させ、かつ第二電極22bにイオン供給源物質23を接触させると同時に、これら電極間に電圧を印加することで、該水蒸気を水素に変換している。ここで、固体電解質21が、ナトリウム導電体である場合、イオン供給源物質23は、例えば水酸化ナトリウムとするよい。尚、電極22a, 22b間に、水素ガス製造時と逆の電位を印加することで、第一電極22aに析出したイオン供給源物質を、固体電解質21を介して、第二電極22bに移行させれば、イオン供給源物質の再生が可能となる。イオン供給源物質再生時、第二電極側に水蒸気(H₂O)を供給するとよい。これにより、イオン供給源物質23の再生が促進される共に、水素ガス(H₂)の生成も可能となる。



(B)



【特許請求の範囲】

【請求項1】 第一電極と第二電極とを設けた固体電解質の、第一電極に水蒸気を接触させ、かつ第二電極にイオン供給源物質を接触させると同時に、これら電極間に電圧を印加することで、該水蒸気を水素に変換することを特徴とする水素ガス製造方法。

【請求項2】 請求項1記載の水素ガス製造方法において、第一及び第二電極間に、水素ガス製造時と逆の電位を印加することで、第一電極に析出したイオン供給源物質を、前記固体電解質を介して、第二電極に移行させることにより、イオン供給源物質を再生することを特徴とする水素ガス製造方法。

【請求項3】 請求項1及び2記載の水素ガス製造方法において、固体電解質が、ナトリウム導電体である場合、イオン供給源物質は、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム若しくは水酸化ナトリウムからなることからなることを特徴とする水素ガス製造方法。

【請求項4】 請求項2及び3記載の水素ガス製造方法において、イオン供給源物質再生時に、第二電極側に水蒸気(H_2O)を供給することを特徴とする水素ガス製造方法。

【請求項5】 水蒸気が流通する配管と、該配管内において単数または複数設置され、器状に形成した固体電解質と、該電解質の外側面に覆設され該水蒸気が接触する第一電極と、同電解質の空洞面に覆設されイオン供給源物質が充填される第二電極とからなる、水素ガス生成器と、第一及び第二電極と導通し、印加電位の切り替えが自在な電源と、を具備し、前記固体電解質がナトリウムイオン導電体である場合、イオン供給源物質は炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム若しくは水酸化ナトリウムからなる、水素ガス製造装置であって、電源は、水素ガス製造時において、その負極を第一電極と、またその正極を第二電極と、導通させることで、前記触媒と接触したガス中の水成分を水素に変換することを特徴とする水素ガス製造装置。

【請求項6】 請求項5記載の水素ガス製造装置において、電源は、その正極を第一電極と、またその負極を第二電極と、導通させることで、第一電極に析出させた前記イオン供給源物質を、前記固体電解質を介して、第二電極側に移行させることにより、イオン供給源物質を再生することを特徴とする水素ガス製造装置。

【請求項7】 一定時間毎に水蒸気が供給される水素ガス製造装置を、少なくとも二つ備えた、水素ガス製造ユニットであって、該水素ガス製造装置は、水蒸気が流通する配管と、該配管内において単数または複数設置され、器状に形成した固体電解質と、該電解質の外側面に覆設され該水蒸気が接触すると共に直流電源と導通する第一電極と、同電解質の空洞面に覆設されイオン供給源物質が充填され直流電源と導通する第二電極とからなる、水素ガス生成器と、を具備し、前記固体電解質がナ

トリウムイオン導電体である場合、イオン供給源物質は炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム若しくは水酸化ナトリウムからなる、水素ガス製造装置で、水蒸気が供給される、一の水素ガス製造装置は、直流電源の負極を第一電極と、またその正極を第二電極と、導通することで、第一電極に接触した水蒸気を水素に変換すること、水蒸気が供給されない、他の水素ガス製造装置は、直流電源の負極を第二電極と、またその正極を第一電極と、導通することで、第一電極に析出した前記イオン供給源物質を、前記固体電解質を介して、第二電極側に移行させることにより、イオン供給源物質を再生することを特徴とする水素ガス製造ユニット。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、水素ガスの製造方法及びその装置並びにこれを備えた水素ガス製造ユニットに関するものである。

【0002】

【従来の技術】水素ガスの工業的な製造方法として、主に以下の方法が挙げられる。

【0003】1) 水電解法 15~20%苛性ソーダ溶液を、ニッケルメッキ電極を用いて、電解し、純水素とともに副生酸素をも得る方法である。

【0004】2) コークスのガス化 コークスを原料として水性ガスを製造する方法である。通常、赤熱コークスに空気を送入して燃焼させ、炉温を上げるブローと水蒸気を送入してガスを発生させるランを短い周期で間欠式水素発生炉が古くから知られているが、その後に、酸素と水蒸気の混合気を送入する連続式水性ガス発生炉が登場した。ここで、水性ガスは除塵、水洗浄、脱硫などの、精製工程を経て、ガス中の一酸化炭素を、水性ガス転化反応を利用して、水素に転化させ、同時に生成する二酸化炭素を吸着除去し微量の一酸化炭素を除いて、不純物のない水素としている。

【0005】3) 石炭の完全ガス化 微細炭または微粉炭に酸素と水蒸気を送入してガス化する方法で、その主反応は炭化水素と酸素及び水蒸気の反応で、これにより水素、一酸化炭素、あるいはメタンを主成分とするガスを製造させている。ウインクラーガス発生炉、コッパー-ストーチェックガス発生炉、オットーレンメルガス発生炉など最近発展した方法はほとんどが、これに属する。生成ガスの性状や精製方法、変成方法は、ほとんど2)の方法と同じである。

【0006】4) 石油類のガス化、天然ガス、コークス炉ガス、石油精製廃ガスなどの変成原料が液体燃料のときはガス化といい、ガス体燃料のときは変成というが、これらは、反応の本質が炭化水素と酸素または水蒸気の反応により同一性状のガスを得る点で、同一である。また、前述の石炭の完全ガス化は固体炭化水素である石炭を原料とし、同一反応といえる。コッパー-ストーチェック

クガス発生炉、ファウザーモンテカチニガス発生炉など、常圧のガス発生炉に対し、最近はテキサコガス発生炉、シェルガス発生炉など加圧ガス発生炉の進展が著しい。ガス体炭化水素の変成には触媒使用の接触分解法も広く行われている。

【0007】5) コークスガスよりの分離 コークスガス発生炉からのガスを圧縮冷却して、水素以外のガスの全て液化除去し、水素を分離する方法である。炉ガスから常法によりイオウ化合物を除去し、約12気圧に圧縮して水及び苛性ソーダ溶液で洗浄し、二酸化炭素を除去、-40°Cで水、-60°Cでメタンその他の炭化水素、一酸化炭素を凝縮除去し、水素を分離している。

【0008】6) 鉄と水蒸気との反応 この手段はメーサッシュミット法と呼ばれる。すなわち、リヨウテツ鉱($FeCO_3$)を焼いて Fe_3O_4 とし、さらにこれを水性ガス($CO + H_2$)などで還元して FeO とし、これに H_2O を反応させることで、 FeO が酸化され、これに伴い、純水素が得られる。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】ところで、1)の水素ガス製造方法においては、水を原料とするところに長所があるが、以下の短所がある。すなわち、純水を必要とする、多数の電解槽を必要とする、電流の過不足に対する適応性が十分でない、電解液の炭酸化による老化、床面積、イニシャルコストなどに多くの問題があり、経済的に不利となる。そこで、近年においては、重油や天然ガスなどの廃ガスを水素源として利用するようになったので、2~5)の方法が主流となっているのが現状である。

【0010】一方、2~6)の方法においては、設備が大掛かりとなり、イニシャルコスト及びランニングコストが増大する原因となる。また、水素ガス製造過程においては、一酸化炭素や二酸化炭素等の炭酸ガスを副生成させてしまい、これを除去する工程を具備せざるを得なく、水素ガスの生成効率が上がらない。

【0011】本発明は、かかる事情に鑑みなされたもので、その目的は、低廉かつ効率的な水素ガスの製造が可能な、水素ガスの製造方法及びその装置並びにそのユニットの提供、にある。

【0012】

【課題を解決するための手段】そこで、前記課題の解決するための、本発明に係る水素ガス製造方法は、第一電極と第二電極とを設けた固体電解質の、第一電極に水蒸気を接触させ、かつ第二電極にイオン供給源物質を接触させると同時に、これら電極間に電圧を印加することで、該水蒸気を水素に変換すること、を特徴とする。

【0013】ここで、固体電解質としては、ナトリウム導電体がある。他の固体電解質として、リチウム導電体も考えられるが、低廉な水素ガス製造の実現を考慮すると、ナトリウム導電体を採用するとよい。このときのイ

オン供給源物質としては、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム若しくは水酸化ナトリウムが用いられる。また、ナトリウムイオン導電体としては、 β -アルミナ($Na_2O \cdot 11Al_2O_3$)やNASICON($Na_{1+x}Zr_2P_{3-x}Si_xO_{12}$, X は実数, $0 < X < 3$)等がある。

【0014】第一及び第二電極は、多孔質で、一般的に用いられている導電性材料、Pt、Au、Cr、Cu及びNi若しくはこれらの酸化物等を基本材料としている。

【0015】電圧を印加するための電源は、一般的に定電位電源(ボテンションスタッフ等)を用いることができるが、充放電できるものが望ましい。また、炭酸ガス放出時に電位を逆転させる操作で対応できるものは、なおよい。

【0016】水素ガス製造時に印加する電圧は、-0.5~3V程度である。また、イオン供給源物質再生時の電圧(放電電圧)は、+0.5~3V程度である。印加及び放電電圧は、前記の値に限定されない。

【0017】前述のように、水素ガス製造時においては、水蒸気(H_2O)水素ガス(H_2)に変換される。このとき、水蒸気に一酸化炭素と二酸化炭素とが含まれている場合、これらは炭酸塩(炭酸ナトリウム)の形態で第一電極の表面に分離除去される。これらの工程は約350°Cのもとで行われる。

【0018】また、イオン供給源物質再生時においては、第一及び第二電極間に、炭酸ガス吸蔵工程時と逆の電位を印加することで、第一電極に析出させた前記イオン供給源物質を第二電極側に移行させると同時に、分離した炭酸成分を系外移送することができる。これにより、イオン供給源物質が再生され、薬品コストの浪費が回避される。このときは、約650~850°Cのもとで行うことで、水素ガス製造工程への移行が可能となっている。

【0019】尚、イオン供給源物質再生時、第二電極側に水蒸気(H_2O)を供給するとよい(請求項4記載の水素ガス製造方法)。これにより、イオン供給源物質の再生が促進される共に、水素ガス(H_2)の生成も可能となる。

【0020】固体電解質は、いかなる形状のものでもよいが、イオン供給源物質の充填量の確認や、水蒸気の負荷量に応じた電極の接触表面積の適宜な調整等の、メンテナンス面と考慮すると、後述の水素ガス製造装置及び水素ガス製造ユニットのように、器状に形成するとよい。そして、その断面形状も、例え、円形、楕円形、多種多角形の他、ガスの流通抵抗等を考慮して流線形とするなど、使用状況等の各種条件が適宜考慮される。

【0021】すなわち、本発明に係る水素ガス製造方法を実施するための装置は、水蒸気が流通する配管と、該配管において単数または複数設置され、器状に形成した固体電解質と、該電解質の外側面に覆設され該水蒸気が接触する第一電極と、同電解質の空洞面に覆設されイ

オン供給源物質が充填される第二電極とからなる、水素ガス生成器と、第一及び第二電極と導通し、印加電位の切り替えが自在な電源と、を具備し、前記固体電解質がナトリウマイオン導電体である場合、イオン供給源物質は炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム若しくは水酸化ナトリウムからなる、水素ガス製造装置であって、電源は、水素ガス製造時において、その負極を第一電極と、またその正極を第二電極と、導通させることで、前記触媒と接触したガス中の水成分を水素に変換すること、を特徴とする。

【0022】例えば、水素ガス製造装置は、水蒸気が流通する配管内に、前記第一及び第二電極を備えた器状の水素ガス生成器が複数垂下設置されて構成される。このとき、該配管内においては、水素ガス生成器の下端を通過するガスの流れを迂回させる障害手段を、配置するとい。該障害手段は、前記固体電解質に効率よくガスを接触させるための手段であり、該固体電解質の下端と配管内壁面との隙間を通過するガスの流れを迂回させるための迂流板がある。該水素ガス製造装置において、水素ガス生成器の設置数は、水蒸気の負荷量によって定まる。

【0023】尚、本発明に係る水素ガス製造装置において、電源は、その正極を第一電極と、またその負極を第二電極と、導通させることで、第一電極に析出させた前記イオン供給源物質を、前記固体電解質を介して、第二電極側に移行させている。これにより、請求項2記載の水素ガス製造方法と同様に、吸収した炭酸ガスの放出と同時に、イオン供給源が再生されるので、薬品コストの浪費が回避される。

【0024】また、請求項4記載の水素ガス製造方法と同じ趣旨で、水素ガス生成器において、第二電極側のイオン供給源物質に水蒸気を供給するための配管と、イオン供給源物質再生時に生成した水素ガスを排出するための配管を具備するとい。

【0025】さらに、本発明に係る水素ガス製造装置を備えた、水素ガス製造ユニットは、一定時間毎に水蒸気が供給される水素ガス製造装置を、少なくとも二つ備え、該水素ガス製造装置は、水蒸気が流通する配管と、該配管内において単数または複数設置され、器状に形成した固体電解質と、該電解質の外側面に覆設され該水蒸気が接觸すると共に直流電源と導通する第一電極と、同電解質の空洞面に覆設されイオン供給源物質が充填され直流電源と導通する第二電極とからなる、水素ガス生成器と、を具備し、前記固体電解質がナトリウマイオン導電体である場合、イオン供給源物質は炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム若しくは水酸化ナトリウムからなる、水素ガス製造装置で、水蒸気が供給される、一の水素ガス製造装置は、直流電源の負極を第一電極と、またその正極を第二電極と、導通することで、第一電極に接觸した水蒸気を水素に変換すること、水蒸気が供給され

ない、他の水素ガス製造装置は、直流電源の負極を第二電極と、またその正極を第一電極と、導通することで、第一電極に析出した前記イオン供給源物質を、前記固体電解質を介して、第二電極側に移行させることにより、イオン供給源物質を再生すること、を特徴とする。

【0026】ここで、水素ガス製造装置は、バルブ手段を介して、各々並列に接続される。例えば、水素ガス製造装置が並列に接続されて配置された場合には、一方の水素ガス製造装置が本発明に係る水素ガス製造を、他方の水素ガス製造装置が水素ガス製造時に分離固定した炭酸ガスの取出しを、交互に行うことで、連続な水素ガス製造と炭酸ガス除去を可能としている。このとき、直流電源は、接続相を変換させることができ、各水素ガス製造装置の共有設備とするとい。また、三つ並列された場合には、例えば、固定、放出を各々1/2づつタイミングをずらせるなど、その数等に応じて、切換えるタイミングは適宜設定できる。但し、三つ以上の水素ガス製造ユニットを設置する場合には、切換えるタイミング等に応じて、適宜に複数の電源を設ける必要がある。

【0027】このように、本発明に係る水素ガス製造方法及びその装置においては、理想的な二次電池の構成を成すため、系外から水蒸気が供給される限り、蓄電も可能となり、また当該水素ガス生成器の電解質の両極で起る酸化還元反応は可逆的な反応であり、放電現象を起させることで、イオン供給源物質は再生されるので、薬品コストの消費量を最小限に抑えることができる。しかも、この放電により電気エネルギーを取出すことも可能であるから、ランニングコストも低く抑えることができる。さらに、電解質は固体であるため、液漏れの心配がないばかりでなく、装置として小型化が可能となる。これより、イニシャルコストの低減が可能となるばかりでなく、水蒸気ガス負荷量に応じて有効反応容量を調整できるため、小規模から大規模な施設までの用途が広がる。また、被処理ガスに一酸化炭素や二酸化炭素が含まれている場合であっても、水素ガス製造時に、これらを炭酸塩として捕獲るので、炭酸ガスを除去する工程を具備させる必要はない。

【0028】特に、本発明に係る水素ガス製造装置を具備した水素ガス製造ユニットにおいては、本発明に係る水素ガス製造装置を複数設け、交互に水素ガス製造とイオン供給源物質再生とを行っているので、低廉で連続的な水素ガスの製造が可能となる。

【0029】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施形態を図面に基づいて説明する。

【0030】図1は本発明に係る水素ガス製造方法の概略を説明した図で、(a)に本発明の原理の概説を、(b)は水素ガス生成時に各電極表面で起こる反応を示す。

【0031】本発明に係る水素ガス製造装置は、被処理

ガスが流通する配管10に、水素ガス生成器11を備えて構成される。

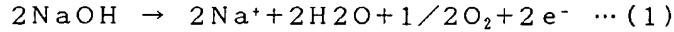
【0032】水素ガス生成器11は、図1(a)に示したように、固体電解質11と、これに設置される二つの電極22a, 22bと、電極22a, 22bに接続される電源(直流)24とから成る。

【0033】固体電解質21は、電極22a表面においてナトリウムイオンの導電体が用いられる。ナトリウムの導電体としては、 β -アルミナ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$)やNASICON($\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{P}_{3-x}\text{Si}_x\text{O}_{12}$, x は実数, $0 < x < 3$)等)がある。

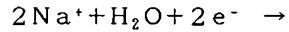
【0034】また、ナトリウムイオンの供給源物質としては、水酸化ナトリウム(NaOH)や炭酸ナトリウム(Na_2CO_3)または炭酸水素ナトリウム(NaHCO_3)がある。

【0035】固体電解質21は、いかなる形状のものでもよく、例えば図1(a)のように、器状に形成される場合がある。このとき、該電解質の空洞部面に覆設された電極22b側にはイオン供給源物質23として例えば水酸化ナトリウム(NaOH)が供給され、該電解質の外側面に覆設された電極22aには水蒸気が供給される。

【0036】電極22a, 22bは、既知の導電性材料



そして、遊離されたナトリウムイオン(Na^+)は、電極22bを通過した後、固体電解質21内を泳動して、電極22aに達する。一方、 Na_2CO_3 から遊離した電子(e^-)は、直流電源24を経由して、電極22aに



そして、系内に導入された水蒸気が電極22aと接触すると以下の反応を起す。

【0042】



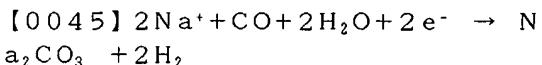
また、反応(2)で生成した Na_2O の一部は、さらに気相中の水蒸気と反応して、 NaOH を生成させる。

【0043】



尚、水素ガス生成器11は、水蒸気中に一酸化炭素(CO)や二酸化炭素(CO_2)が含まれていても、これら炭酸ガスを捕獲しながら水素ガスを生成する。すなわち、水蒸気中に炭酸ガス(一酸化炭素、二酸化炭素)が含まれていると、水素ガス生成器11は、これを炭酸ナトリウムの形態で分離固定する。

【0044】例えば、配管10内に一酸化炭素(CO)が滞留している場合、電極22a上において以下の反応が起こる。



また、配管3内に二酸化炭素(CO_2)が滞留している場合、電極22a上において以下の反応が起こる。

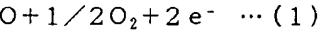
(Pt、Au、Cr、Cu及びNi、若しくはこれらの酸化物等)を基本素材とする、多孔質性の電極が用いられ、固体電解質21に蒸着によって設けられる。尚、蒸着以外に、溶射、ディップコーティング等により形成してよい。

【0037】図1(a) (b)を用いて本発明における水素ガス製造の原理について説明する。ここでは、イオン供給源物質に水酸化ナトリウムを採用し、被処理ガスに水蒸気ガス(H_2O)とした場合について説明する。

【0038】水素ガス生成器11における水素ガスの生成は、生成器11の両極22a, 22b間に電圧(直流)を印加すること、具体的には、直流電源24の正極を電極22bに、該電源の負極を電極22aに接続することにより行う(図1(a))。このとき、電極22b上では反応(1)が起こり、電極22a上では反応(2)が起こる(図1(b))。さらに、同極22a上では、反応(3)が起こり、反応(4)も起こる(図1(b))。

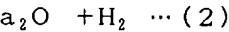
【0039】すなわち、直流電源24から電圧が印加されると、電極22b表面においては、以下の反応によって、ナトリウムイオン(Na^+)と電子(e^-)とが遊離される。

【0040】



達する。そして、電極22aの表面においては、以下の反応が起こる。

【0041】



【0046】 $2\text{Na}^+ + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2$

ところで、水素ガス生成器11は、所定温度(約650~850°C)の下で、イオン供給源物質の再生も可能としている。

【0047】イオン供給源物質の再生は、電極22a, 22bに接続される電源を、炭酸ガス固定時と逆相に接続することにより行う。すなわち、直流電源24の正極を電極22aに、同電源24の負極を電極22bに接続する。または、電極22a, 22b間に外部負荷を接続して放電することにより、イオン供給源物質を再生してもよい。このとき、水素ガス生成時とは逆の反応が進行し、電極22a側では反応(1)が、電極22bでは反応(2) (3) (4)が起こり、 NaOH が再生される。

【0048】尚、イオン供給源物質再生時、電極22b側に水蒸気(H_2O)を供給するとよい(図1(a))。

イオン供給源物質の再生が促進される共に、水素ガス(H_2)の生成も可能となるからである。

【0049】次に、本発明に係る水素ガス製造方法の実施形態について説明する。

(実施形態1) 図3は、本発明に係る水素ガス製造装置の一実施形態の概略構成図である。(a)は該装置の平面図で、(b)は該装置のA-A断面図である。尚、かかる実施形態は、これに限定されない。

【0050】当該水素ガス製造装置は、被処理ガスが流通する配管40内に、水素ガス生成器41と、を具備して構成される。尚、図示されていないが、水素ガス生成器41に電圧を印加するために充電現象を起させる機能と、電極22aの表面に既出した水酸化ナトリウムを電極22bに移行させるため及び同電極22aの表面に固定した炭酸ガスを取出すために放電現象を起させる機能と、を備えた、電源(直流)が具備される。

【0051】水素ガス生成器41は、前述(図1(b))のように器状を成し、ここでは図4(a)のように、横断面が円形となるように形成されている。そして、配管40内において、複数垂下支持される。水素ガス生成器41は、脱着自在であり、被処理ガスの負荷量に応じて、配管40内に任意の数設置される。また、水素ガス生成器41には、イオン供給源物質(例えば、水酸化ナトリウム等)が適宜補充される。尚、配管40内には、水素ガス生成器41の下端を通過するガスの流れを迂回させるための障害手段が設置されている。かかる構成によれば、水素ガス生成器41と被処理ガスの接触効率が高まるため、気相中の一酸化炭素及び二酸化炭素は効率的に分離除去される。障害手段としては、図3においては、迂流板42が設置されている。板42の高さは適宜調整される。

【0052】また、図示省略したが、水素ガス生成器41において、第二電極側のイオン供給源物質に水蒸気を供給するための配管と、イオン供給源物質再生時に生成した水素ガスを排出するための配管とを、具備する場合がある。これは、前述したように、イオン供給源物質再生時に、系外から水蒸気を導入することで、同物質の再生を促進と、水素ガスの生成をも実行させるためである。

【0053】図4は、本発明に係る水素ガス製造装置から排出されるガス成分の経時的变化を示した特性図である。

【0054】実験に係る水素ガス製造装置は、図3記載の水素ガス製造装置を採用した。水素ガス生成器41は、固体電解質にNASICONを、イオン供給源物質に水酸化ナトリウムを、電極に白金(Pt)を採用している。該水素ガス製造装置における水素ガス生成器の充填率は80%とした。また、水蒸気(H₂O)の供給流量は1.0m³/h、動作温度は約350°Cとした。尚、水素ガス製造時における印加電圧を-3V、イオン供給源物質再生時における印加電圧を+3Vとしている。図4から明らかなように、導入された水蒸気のほぼ100%が約20分で水素ガスに変換されていることから、当該水素ガス製造装置は水蒸気を水素ガスに変換することができ

ることが示された。

【0055】尚、本実験において、水素ガス製造時に印加する電圧を-3V、イオン供給源物質再生時に印加する電圧を+3Vとしているが、印加電圧はこららの値に限定するものではなく、適宜に設定されるものとする。

【0056】また、動作温度は、使用するイオン供給源物質等の各種条件に応じて任意の温度を設定すればよく、例えば後段に設置された燃料電池設備等からの排熱を利用することによって、水素ガス製造装置自体を加熱することで、確保するようにしてもよい。

【0057】このように、本発明に係る水素ガス製造装置における水素ガス生成器は、理想的な二次電池の構成を成すため、系外から水蒸気が供給される限り、蓄電も可能となり、また当該水素ガス生成器の電解質の両極で起こる酸化還元反応は可逆的な反応であり、放電現象を起させることで、イオン供給源物質は再生されるので、薬品コストの消費量を最小限に抑えることができる。しかも、この放電により電気エネルギーを取出すことも可能であるから、ランニングコストも低く抑えることができる。さらに、電解質は固体であるため、液漏れの心配がないばかりでなく、装置として小型化が可能となる。これより、イニシャルコストの低減が可能となるばかりでなく、水蒸気ガス負荷量に応じて有効反応容量を調整できるため、小規模から大規模な施設までの用途が広がる。また、仮に被処理ガスに一酸化炭素や二酸化炭素が含まれている場合でも、水素ガス製造時に、これらを炭酸塩として捕獲できるので、炭酸ガスを除去する工程を具備させる必要はない。

(実施形態2) 図2も、本発明に係る水素ガス製造方法の実施形態の一例で、当該水素ガス製造方法を導入したユニットの一例である。ここで、(a)は該水素ガス製造ユニットの一実施形態の概略で、(b)は該ユニットの動作タイムスケジュールの一例である。尚、かかる実施形態は、これに限定されない。

【0058】水素ガス製造ユニットは、複数の本発明に係る水素ガス製造装置30及びバルブ手段(V0~V3)と、直流電源31とを備え、タイムスケジュールを格納した制御手段(図示省略)によって動作制御される。

【0059】水素ガス製造ユニットは、本発明に係る水素ガス製造装置を2基(30a, 30b)並列に配置させ、交互に、水素ガス製造と、イオン供給源物質の再生と、を実行している。図2(a)において、水素ガス製造装置30a, 30bは、上流側経路にバルブ手段V0(以下、V0)を、下流側経路にバルブ手段V3(以下、V3)を介して並列に配置される。また、水素ガス製造装置30aの下流側経路にはバルブ手段V1(以下、V1)が、さらに水素ガス製造装置30bの下流側経路にはバルブ手段V2(以下、V2)が設置され、V1, V2にはガス貯留タンク32へのガス排出経路32

1が接続される。尚、水素ガス製造装置30a, 30bの下流側(図2においては、V3の下流側)には、一酸化炭素、二酸化炭素濃度計33が付帯され、水素ガス製造装置30a, 30b内の炭酸ガス濃度が監視される。

【0060】直流電源31は、水素ガス製造装置30aと水素ガス製造装置30bの共有設備であり、接続相の切り替えを可能としている。すなわち、直流電源31は、水素ガス製造時には、電源31の正極を水素ガス製造装置30a, 30bのガス側電極(以下、正極)に接続させ、電源31の負極を同装置30a, 30bのイオン供給源物質側電極(以下、負極)に接続させる(以下、充電接続)。また、イオン供給源物質再生時には、電源31の正極を水素ガス製造装置30a, 30bの負極に接続させ、電源31の負極を同装置30a, 30bの正極に接続させる(以下、放電接続)。

【0061】水素ガス製造ユニットは、水素ガス製造装置30a, 30bを二つ設けることに限らない。例えば、水素ガス製造装置30を三つ並列に設置した場合には、固定、放出を各々1/2づつタイミングをずらせるなど、その設置数等に応じて、切換えるタイミングは適宜設定できる。但し、三つ以上の水素ガス製造装置を設置する場合には、切換えるタイミング等に応じて、適宜に複数の電源31を設ける必要がある。

【0062】水素ガス製造ユニットは、水素ガス製造工程とイオン供給源物質再生工程とを有するタイムスケジュール(図2(b))に基づき、水素ガス製造を交互に行なって、連続的な水素ガス製造とイオン供給源物質再生を可能としている。ここで、水蒸気の流量は、水素ガス製造装置30に供給されるガスの滞留時間が一定となるように調整される。また、水素ガス製造の切替時間は、水蒸気負荷量に応じて任意に設定される。

【0063】図2(b)において、水素ガス製造装置30aは水素ガス製造工程を終了させるとイオン供給源物質再生工程に、水素ガス製造装置30bは水素ガス製造工程に移行する。このとき、水蒸気の供給路はV0によって水素ガス製造装置30b側に設定され、さらに水素ガス製造装置30bからの濃縮水素ガスの排出経路はV2, V3によって系外移送側に設定される。

【0064】イオン供給源物質再生工程に移行した水素ガス製造装置30aにおいては、電源31の接続は放電接続に切り替わる。このとき、V1は経路321側に設定され、放電により、遊離した二酸化炭素や、生成した酸素や水蒸気が、プロワ等により吸引され、系外(例えば、図2においては、ガス貯留タンク32)に移送される。尚、一部の水蒸気は、経路322を介し水素ガス製造装置30a, bに供給され、再度、水素ガス製造及びイオン供給源物質再生に供される。

【0065】一方、水素ガス製造工程に移行した水素ガス製造装置30bにおいては、電源31の接続は充電接続に切り替わる。ここでの水素ガス製造の説明は、図1

での原理に説明に譲る。水素ガス製造装置30bで濃縮された水素ガスは、プロワ等によって吸引され、系外に移送される。そして、水素ガス製造工程が消化されると、水素ガス製造装置30bはイオン供給源物質再生工程に移行し、水素ガス製造装置30aは水素ガス製造工程に移行する。

【0066】このように、当該水素ガス製造ユニットは、本発明に係る水素ガス製造装置を複数並列に配置させて、交互に水素ガス製造と、イオン供給源物質の除去と、を実行しているので、高濃度の水素ガスを低廉かつ連続に生産することができる。

【0067】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、本発明は、以下の効果を奏する。

【0068】本発明に係る水素ガス製造方法及びその装置によれば、理想的な二次電池の構成を成すため、系外から水蒸気が供給される限り、蓄電も可能となり、また当該水素ガス生成器の電解質の両極で起こる酸化還元反応は可逆的な反応であり、放電現象を起させることで、イオン供給源物質は再生されるので、薬品コストの消費量を最小限に抑えることができる。しかも、この放電により電気エネルギーを取出すことも可能であるから、ランニングコストも低く抑えることができる。さらに、電解質は固体であるため、液漏れの心配がないばかりでなく、装置として小型化が可能となる。これより、イニシャルコストの低減が可能となるばかりでなく、水蒸気ガス負荷量に応じて有効反応容量を調整できるため、小規模から大規模な施設までの用途が広がる。また、被処理ガスに一酸化炭素や二酸化炭素が含まれている場合であっても、水素ガス製造時に、これらを炭酸塩として捕獲できるので、炭酸ガスを除去する工程を具備させる必要がないばかりでなく、炭酸ガスの系外排出を抑制させることができ、地球温暖化対策に大いに貢献できる。

【0069】特に、本発明に係る水素ガス製造装置を具備した水素ガス製造ユニットによれば、本発明に係る水素ガス製造装置を複数設け、交互に水素ガス製造とイオン供給源物質再生とを行っているので、低廉で連続的な水素ガスの製造が可能となる。

【0070】このように、本発明に係る水素生成方法及びその装置並びにそのユニットによれば、低廉かつ効率的な水素ガスの製造が可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る水素ガス製造方法の概略説明図で、(a)は本発明の原理を概説し、(b)は水素ガス生成時に各電極表面で起こる反応を示す。

【図2】水素ガス生成ユニットの一例。(a)は水素ガス製造ユニットの一実施形態の概略で、(b)は該ユニットの動作タイムスケジュールの一例

【図3】本発明に係る水素ガス製造装置の一例を示した概略構成図で、(a)は該装置の平面図で、(b)は該

装置のA-A断面図である。

【図4】本発明から排出されたガス成分の経時的变化。

【符号の説明】

- 10…配管
- 11…水素ガス生成器
- 21…固体電解質
- 22a, 22b…電極
- 23…イオン供給物質
- 24…電源(直流)

22a, 22b…電極

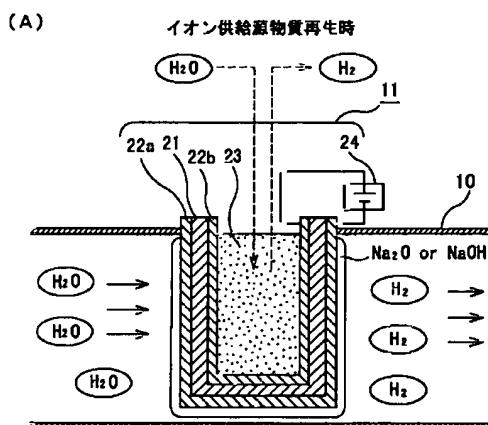
23…イオン供給源物質

24, 31…直流電源

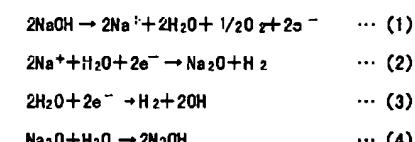
30a, 30b…水素ガス製造装置

33…一酸化炭素、二酸化炭素濃度計

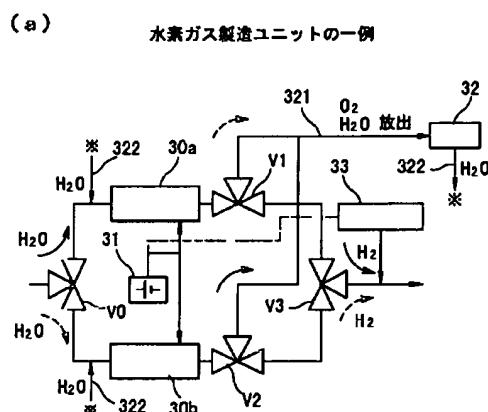
【図1】



【図1】



【図2】

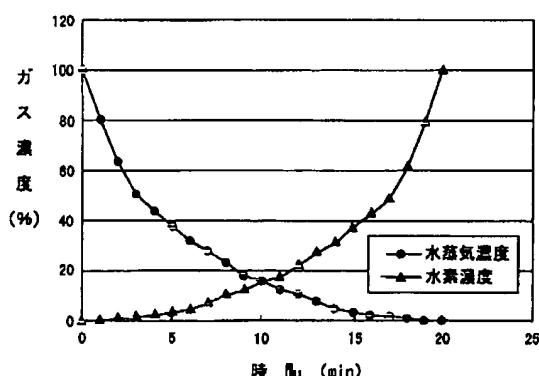


【図2】

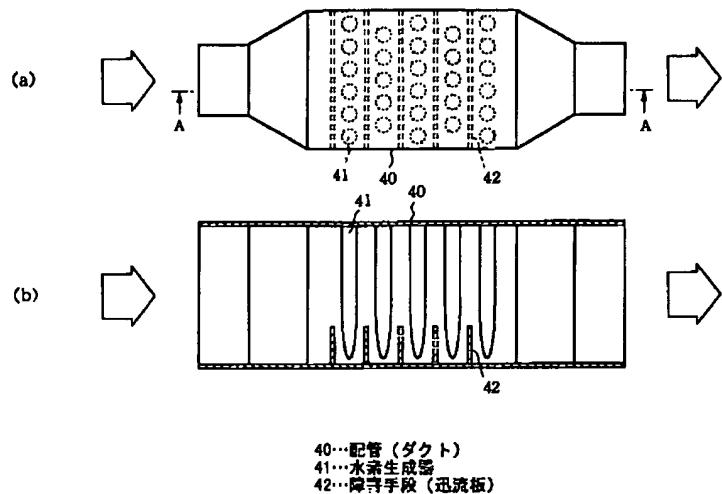


30a, 30b…水素ガス製造装置
31…直流電源
32…ガス貯蔵タンク
33…一酸化炭素、二酸化炭素濃度計
321, 322…経路
V0, V1, V2, V3…バルブ

【図4】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 羽場 方紀
東京都品川区大崎2丁目1番17号 株式会
社明電舎内

F ターム(参考) 4K021 AA01 BA02 BA17 BC02 BC06
CA01 CA09 DB05 DB11 DB40
DB43 DC03